

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-43659

⑩ Int.Cl.
G 03 C 7/38
// C 07 D 487/04

識別記号
136

厅内整理番号
7265-2H
8115-4C

⑪ 公開 昭和60年(1985)3月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全24頁)

⑩ 発明の名称 カラー画像形成方法

⑪ 特願 昭58-151354

⑪ 出願 昭58(1983)8月19日

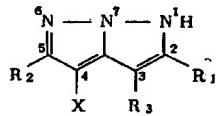
⑩ 発明者 川岸俊雄 南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
 ⑩ 発明者 佐藤忠久 南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
 ⑩ 発明者 古館信生 南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
 ⑪ 出願人 富士写真フィルム株式 南足柄市中沼210番地
 会社

明細書

1. 発明の名称 カラー画像形成方法

2. 特許請求の範囲

下記一般式(I)で表わされるカプラーを芳香族一級アミン現像主葉の酸化生成物と反応させることを特徴とするハロゲン化銀を用いたカラー画像形成方法。



一般式(I)

但し、Xは水素原子またはカツプリング離脱基を表わし、R₁、R₂、R₃は水素原子または置換基を表わし、R₁、R₂、R₃またはXで2個体以上の多量体を形成してもよい。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ハロゲン化銀によつて酸化された芳香族一級アミンの酸化生成物とカツプリング反応して新規なマゼンタ色画像を形成する画像形成法に関する。さらに詳しくは新規なマゼンタカプラー

であるH-ピラゾロ[1,5-a]ピラゾールを使用する画像形成法に関する。

露光されたハロゲン化銀を酸化剤として、酸化された芳香族一級アミン系カラー現像主葉とカプラーが反応して、インドフェノール、インドアニリン、インダミン、アゾメチエン、フェノキサジン、フェナジン及びそれに類する色素ができる、色画像が形成されることは良く知られている。

これらのうち、マゼンタ色画像を形成するためにはオーピラゾロン、シアノアセトフェノン、インダゾロン、ピラゾロベンズイミダゾール、ピラゾロトリアゾール系カプラーが使われる。

從来、マゼンタ色画像形成カプラーとして広く実用に供され、研究が進められていたのはほとんどオーピラゾロン類であつた。

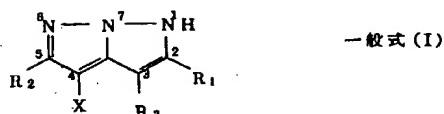
しかしながらオーピラゾロン系カプラーが形成される色素は、430 nm付近に黄色成分を有する不要吸収が存在して色にごりの原因になつたり、光、熱に対する堅牢性についても比較的優れてはいるものの未だ十分満足できるレベルのも

のではない。

本発明の発明者は、ジーピラゾロン系カプラーの問題を改良すべく、新しいマゼンタ発色を示す骨格を探索した結果、可視領域には即吸收を示めさず、色像の堅牢性の高い、合成的にも容易な一連のカプラー群に到達した。したがつて本発明の目的は、色再現上優れ、発色速度、最大発色濃度に優れ、合成的にも優れ、カツプリング活性位に離脱基を導入することによって、いわゆる2当量化でき、使用銀塗も削減できる新規なマゼンタ色画像形成カプラーを提供し、これらのカプラーを使用したマゼンタ色画像形成法を提供することにある。

前記の目的は

下記一般式(I)で表わされるカプラーを芳香族一级アミン現像主塩の酸化生成物と反応させることを特徴とするハロゲン化銀を用いたカラー画像形成方法により達成された。



但し、式中、Xは水素原子またはカツプリング離脱基を表わし、R₁、R₂、R₃は水素原子または置換基を表わし、R₁、R₂、R₃またはXで2種体以上の多量体を形成してもよい。

一般式(I)において好ましくは、R₁、R₂、R₃は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、スルホニルオキシ基、アシルアミノ基、アニリノ基、ウレトイド基、イミド基、スルファモイルアミノ基、カルバモイルアミノ基、アルキルテオ基、アリールテオ基、ヘテロ環テオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、アシル基、スルファモイル基、スルホニル基、スル

フィニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基を表わし、Xは水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、または酸素原子、窒素原子もしくはイオウ原子を介してカツプリング位の炭素と結合する基でカツプリング離脱する基を表わす。R₁、R₂、R₃またはXは2価の基となりビス体を形成してもよい。

また一般式(I)であらわされるカプラー基がポリマーの主鎖または側鎖に存在するポリマーカプラーの形でもよく、特に一般式であらわされる部分を有するビニル单體から導かれるポリマーは好ましく、この場合R₁、R₂、R₃、Xがビニル基をあらわすか、連結基をあらわす。

さらに詳しくは、R₁、R₂、R₃は各々水素原子、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、等）アルキル基（例えば、メチル基、プロピル基、1-ブチル基、トリフルオロメチル基、トリデシル基、3-(2,4-ジヒドロアミル)エノキシ基、ナフチル基、アリル基、2-ドデシルオキシエチル基、3-エノキシプロピル基、ユーヘキシルス

ルホニル-エチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基等）、アリール基（例えば、フェニル基、4-1-ブチルフェニル基、2,4-ジヒドロアミルフェニル基、4-テトラデカンアミドフェニル基、等）、ヘテロ環基（例えば、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアブリル基、等）、シアノ基、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-ドデシルオキシエトキシ基、2-メタンスルホニルエトキシ基、等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-1-ブチルフェノキシ基、等）、ヘテロ環オキシ基（例えば、2-ベンズイミダゾリルオキシ基、等）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ基、ヘキサデカノイルオキシ基等）、カルバモイルオキシ基（例えば、N-フエニルカルバモイルオキシ基、N-エチルカルバモイルオキシ基、等）、シリルオキシ基（例えば、トリメチルシリルオキシ基、等）、スルホニルオキシ基（例えば、ドデシルスルホニルオキシ基、等）アシルアミノ

基(例えば、アセトアミド基、ベンズアミド基、テトラデカンアミド基、 α -(2,4-ジ-1-アミルフエノキシ)ブチルアミド基、 γ -(3-イソブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブチルアミド基、 α -{ β -(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ}デカンアミド基、等)、アニリノ基(例えばフェニルアミノ基、ユーロクロアニリノ基、ユーコロローナ-テトラデカンアミドアニリノ基、ユーコロローナードデシルオキシカルボニルアミニノ基、N-アセチルアニリノ基、ユーコロローナ-{ α -(3-イソブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ドеканアミド}アミニノ基、等)、ウレトイド基(例えば、フェニルウレトイド基、メチルウレトイド基、N,Nのジブチルウレトイド基、等)、イミド基(例えば、N-スクシソイミド基、3-ベンジルヒダントイニル基、 α -(2-エチルヘキサノイルアミノ)フタルイミド基、等)、スルファモイルアミノ基(例えば、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ基、N-メチル-N-デシルスルファモイルアミノ基、

等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、オクチルチオ基、テトラデシルチオ基、ユーフェノキシエチルチオ基、3-フェノキシプロピルチオ基、 α -(4-イソブチルフエノキシ)プロピルチオ基、等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、ユーブロキシ-3-メタカルフエニルチオ基、3-ベンゼンタデシルフェニルチオ基、ユーカルボキシフェニルチオ基、 α -テトラデカンアミドフェニルチオ基、等)、ヘテロ環チオ基(例えば、ユーベンゾチアゾリルチオ基、等)アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ基、テトラデシルオキシカルボニルアミノ基、等)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、等)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、ヘキサデカンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、p-トルエンスルホンアミド基、オクタデカンスルホンアミド基、ユーメチルオキシ-3-イソブチ

ルベンゼンスルホンアミド基、等)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル基、N,N-ジブチルカルバモイル基、N-(2-ドデシルオキシエチル)カルバモイル基、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル基、N-{ β -(2,4-ジ-tert-アミルフエノキシ)ブロピル}カルバモイル基、等)、アシル基(例えば、アセチル基、(2,4-ジ-tert-アミルフエノキシ)アセチル基、ベンゾイル基、等)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル基、N,N-ジプロピルスルファモイル基、N-(2-ドデシルオキシエチル)スルファモイル基、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル基、N,N-ジエチルスルファモイル基、等)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、オクタデシルホニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基、等)、スルフィニル基(例えば、オクタシスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、ブチ

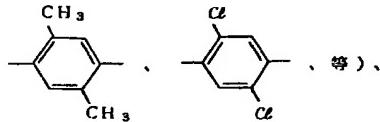
ルオキシカルボニル基、ドデシルカルボニル基、オクタデシルカルボニル基、等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、3-ベンゼンタデシルオキシカルボニル基、等)を表わし、Xは水素原子、ハログン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、カルボキシ基、または酸素原子で連結する基(例えば、アセトキシ基、プロパンオキシ基、ベンゾイルオキシ基、2,4-ジクロロベンゾイルオキシ基、エトキシオキザロイルオキシ基、ビルビニルオキシ基、シンナモイルオキシ基、フェノキシ基、4-シアノフェノキシ基、4-メタンスルホンアミドフェノキシ基、4-メタンスルホニルフェノキシ基、2-ナフトキシ基、3-ベンゼンタデシルフェノキシ基、ベンジルオキシカルボニルオキシ基、エトキシ基、2-シアノエトキシ基、ベンジルオキシ基、2-フェネチルオキシ基、2-フェニルオキシ基、2-ベンゾチアゾリルオキシ基、等)、宿素原子で連結する基(例えば、ベンゼン

スルホゾアミド基、N-エチルトルエンスルホンアミド基、ペブタフルオロブタンアミド基、2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンズアミド基、オクタシスルホンアミド基、ローシアノフェニルウレイド基、N,N-ジエチルスルフアモノイルアミノ基、N-ビペリジル基、3,5-ジメチル-2-ジオキソ-3-オキサンジニル基、N-ベンジル-エトキシ-3-ヒダントイニル基、2-N-/-、N-ジオキソ-3(2H)-オキソ-/-、2-ベンゾイソチアゾリル基、2-オキソ-/-、2-ジヒドロ-/ビペリジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、3,5-ジエチル-/-、2,4-トリアゾール-/イイル、5-または6-ブロモ-ベンゾトリアゾール-/イイル、5-メチル-/-、2,3,4-トリアゾール-/イイル基、ベンズイミダゾリル基、3-ベンジル-/ヒダントイニル基、N-ベンジル-3-ヘキサデシルオキシ-3-ヒダントイニル基、5-メチル-/テトラゾリル基、等)、アリールアゾ基(例えば、4-メトキシフェニルアゾ基、4-ビ

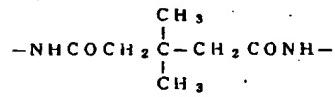
パロイルアミノフェニルアゾ基、2-ナフチルアゾ基、3-メチル-4-ヒドロキシフェニルアゾ基、等)、イオウ原子で連結する基(例えば、フェニルチオ基、2-カルボキシフェニルチオ基、2-メトキシ-3-メオクチルフェニルチオ基、4-メタシスルホニルフェニルチオ基、4-オクタシスルホンアミドフェニルチオ基、2-ブロキサンジニルチオ基、2-(2-ヘキサンスルホニルエチル)-5-tert-オクチルフェニルチオ基、ベンジルチオ基、2-ジアノエチルチオ基、N-エトキシカルボニルトリデシルチオ基、3-フェニル-2,3,4,5-テトラゾリルチオ基、2-ベンゾイソチアゾリルチオ基、2-ドデシルチオ-3-オクチルチオ基、2-フェニル-3-ドデシル-/-、2,4-トリアゾリル-3-チオ基、等)を表わす。

R₁、R₂、R₃またはXが2価の基となつてビス体を形成する場合、好ましくはR₁、R₂、R₃は置換または無置換のアルキレン基(例えば、メチレン基、エチレン基、1,10-デシレン基、-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-、等)、置換ま

たは無置換のフェニレン基(例えば、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、

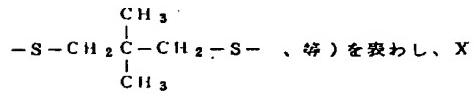


-NHCO-R₂-CONH-基(R₂は置換または無置換のアルキレン基またはフェニレン基を表わし、例えば-NHCOCH₂CH₂CONH-、



-NHCO-CONH-、等)、

-S-R₂-S-基(R₂は置換または無置換のアルキレン基を表わし、例えば、-S-CH₂CH₂-S-

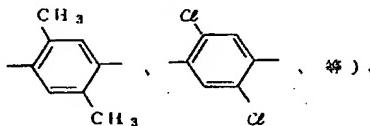


は上記1価の基を適当なところで2価の基にしたもの)を表わす。

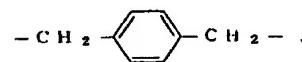
一般式(I)であらわされるものがビニル単體中に含まれる場合のR₁、R₂、R₃、Xであらわされる連結基は、アルキレン基(置換または無置換のアルキレン基で、例えば、メチレン基、エチレン基、1,10-デシレン基、

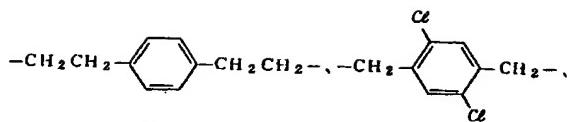
-CH₂CH₂OCH₂CH₂-、等)、フェニレン基(置換または無置換のフェニレン基で、例えば、

1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、



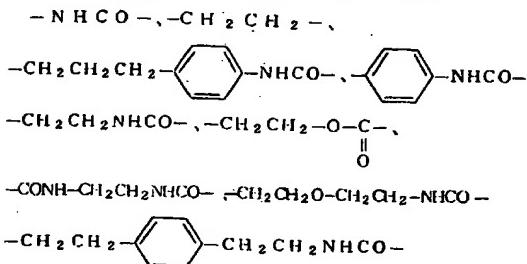
-NHCO-、-CONH-、-O-、-OCO-およびアラルキレン基(例えば、





等)から選ばれたものを組合せて成立する基を含む。

好ましい連結基としては以下のものがある。



なおビニル基は一般式(I)であらわされるもの以外に置換基をとつてもよく、好ましい置換基は水素原子、塩素原子、または炭素数1~4個の低級アルキル基(例えばメチル基、エチル基)を表わす。

一般式(I)であらわされるものを含む単量体は芳香族一级アミン現像薬の酸化生成物とカップリングしない非発色性エチレン様単量体と共に重合ポリマーを作つてもよい。

芳香族一级アミン現像薬の酸化生成物とカップリングしない非発色性エチレン様単量体としてはアクリル酸、 α -クロロアクリル酸、 α -アルアクリル酸(例えばメタクリル酸など)およびこれらのアクリル酸類から誘導されるエステルもしくはアミド(例えばアクリルアミド、 n -ブチルアクリルアミド、 t -ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、メタクリルアミド、メチルアクリレート、エチルアクリレート、 n -プロピルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、 t -ブチルアクリレート、 iso -ブチルアクリレート、 γ -エチルヘキシルアクリレート、 n -オクチルアクリレート、テウリルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 n -ブチルメタクリレートおよび α -ヒドロキシメタクリレート)、メチレンジビスアクリルアミド、

ビニルエステル(例えばビニルアセテート、ビニルプロピオネートおよびビニルラウレート)、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、芳香族ビニル化合物(例えばステレンおよびその誘導体、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ビニルアセトフェノンおよびスルホステレン)、イタコン酸、シトラコニ酸、クロトン酸、ビニリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル(例えばビニルエチルエーテル)、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸エステル、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルピリジン、および2-および4-ビニルピリジン等がある。ここで使用する非発色性エチレン様不饱和单量体は2種以上と一緒に使用することもできる。例えば n -ブチルアクリレートとメチルアクリレート、ステレンとメタクリル酸、メタクリル酸とアクリルアミド、メチルアクリレートとジアセトンアクリルアミド等である。

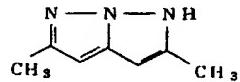
ポリマーカラーカプラー分野で周知の如く、固体水不溶性单量体カプラーと共に重合させるための非発色性エチレン様不饱和单量体は形成される共

重合体の物理的性質および/または化学的性質例えれば溶解度、写真コロイド相成物の結合剤例えればゼラチンとの相溶性、その可溶性、熱安定性等が好影響を受けるように選択することができる。

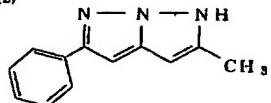
本発明に用いられるポリマーカプラーは水可溶性のものでの、水不溶性のものでもよいが、その中でも特にポリマーカプラー-ラテックスが好ましい。

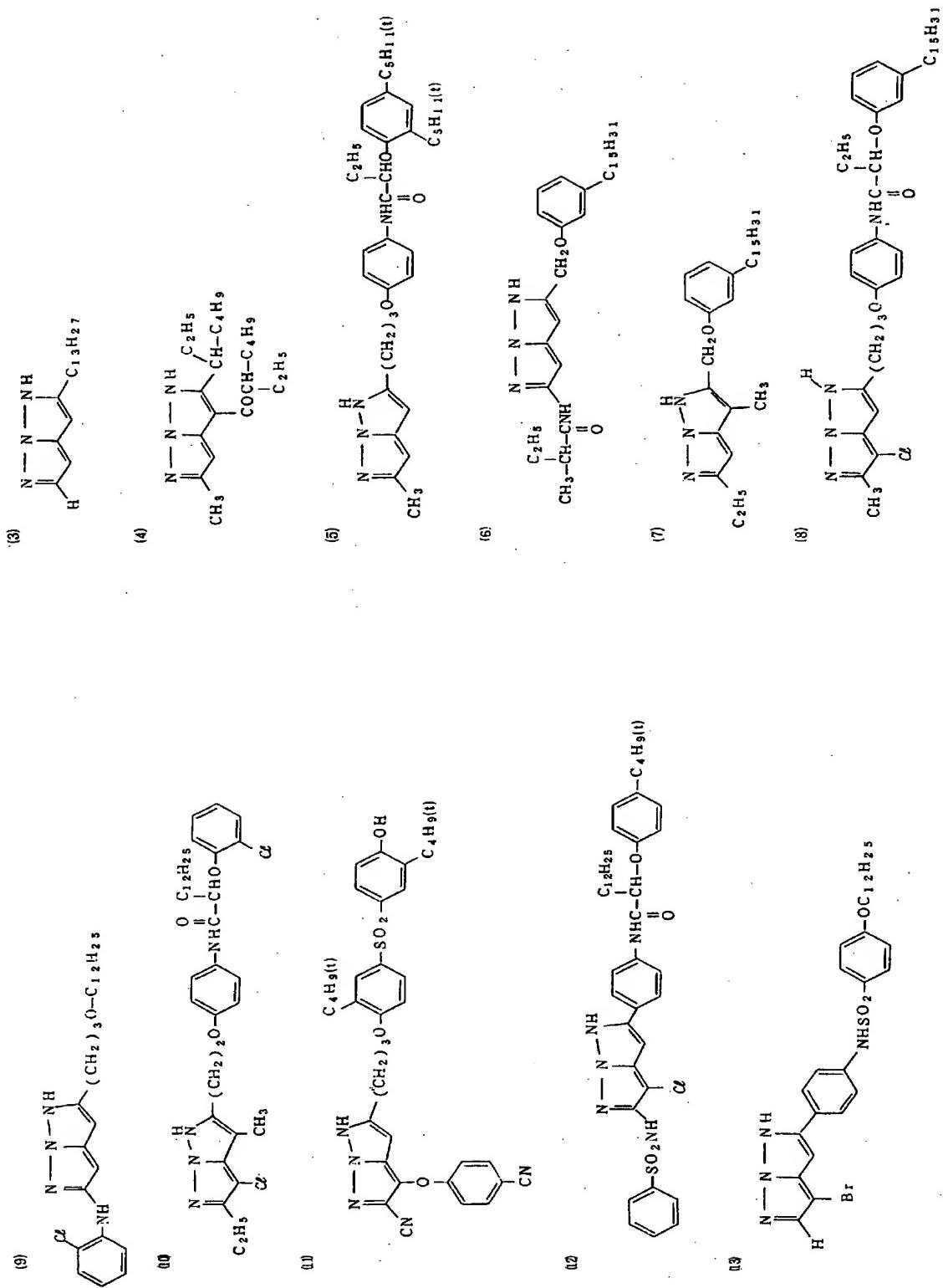
本発明にかかる代表的なマゼンタカプラーおよびこれらのビニル单量体の具体例を示すが、これらによつて決定されるものではない。

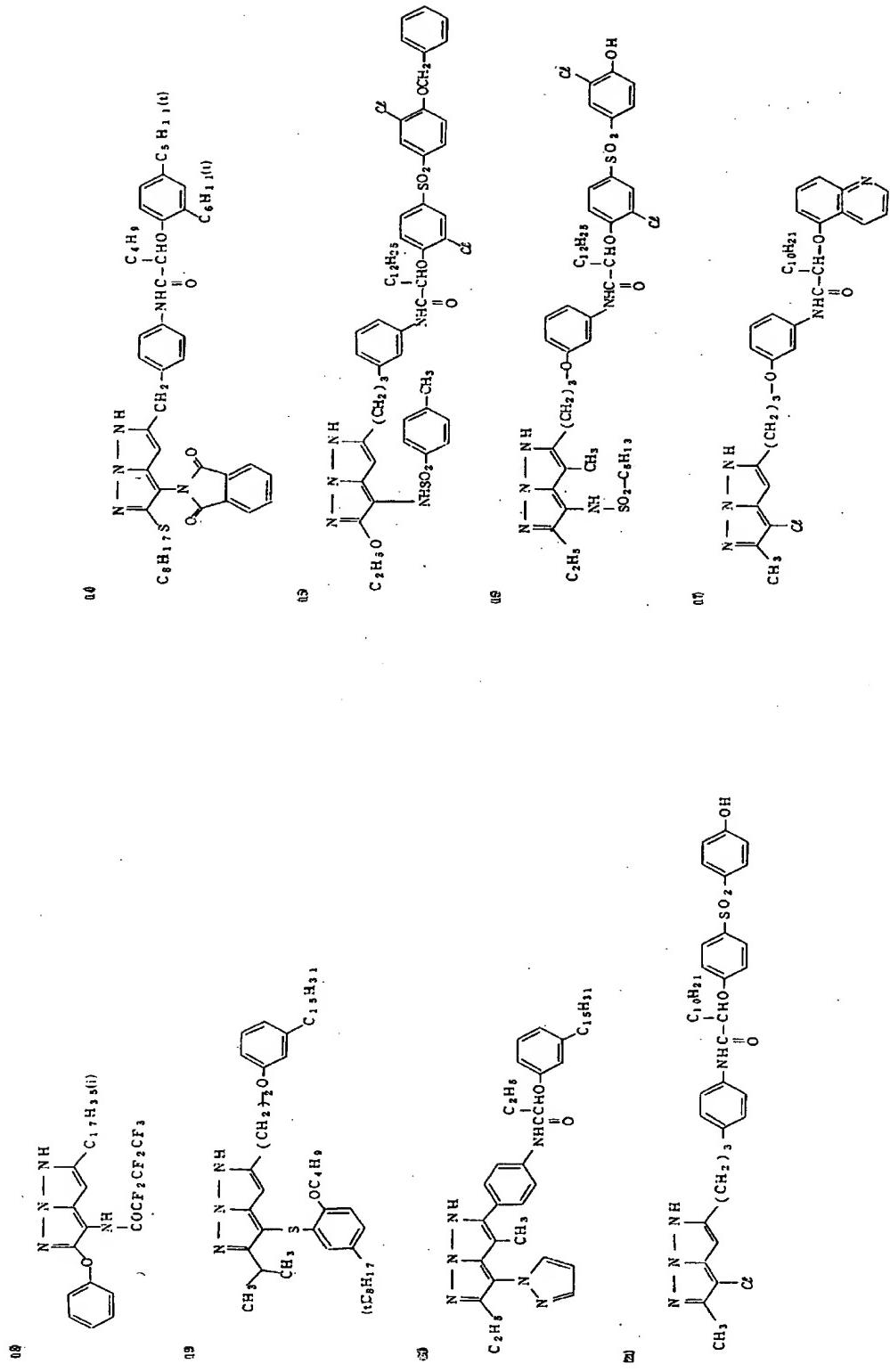
(1)

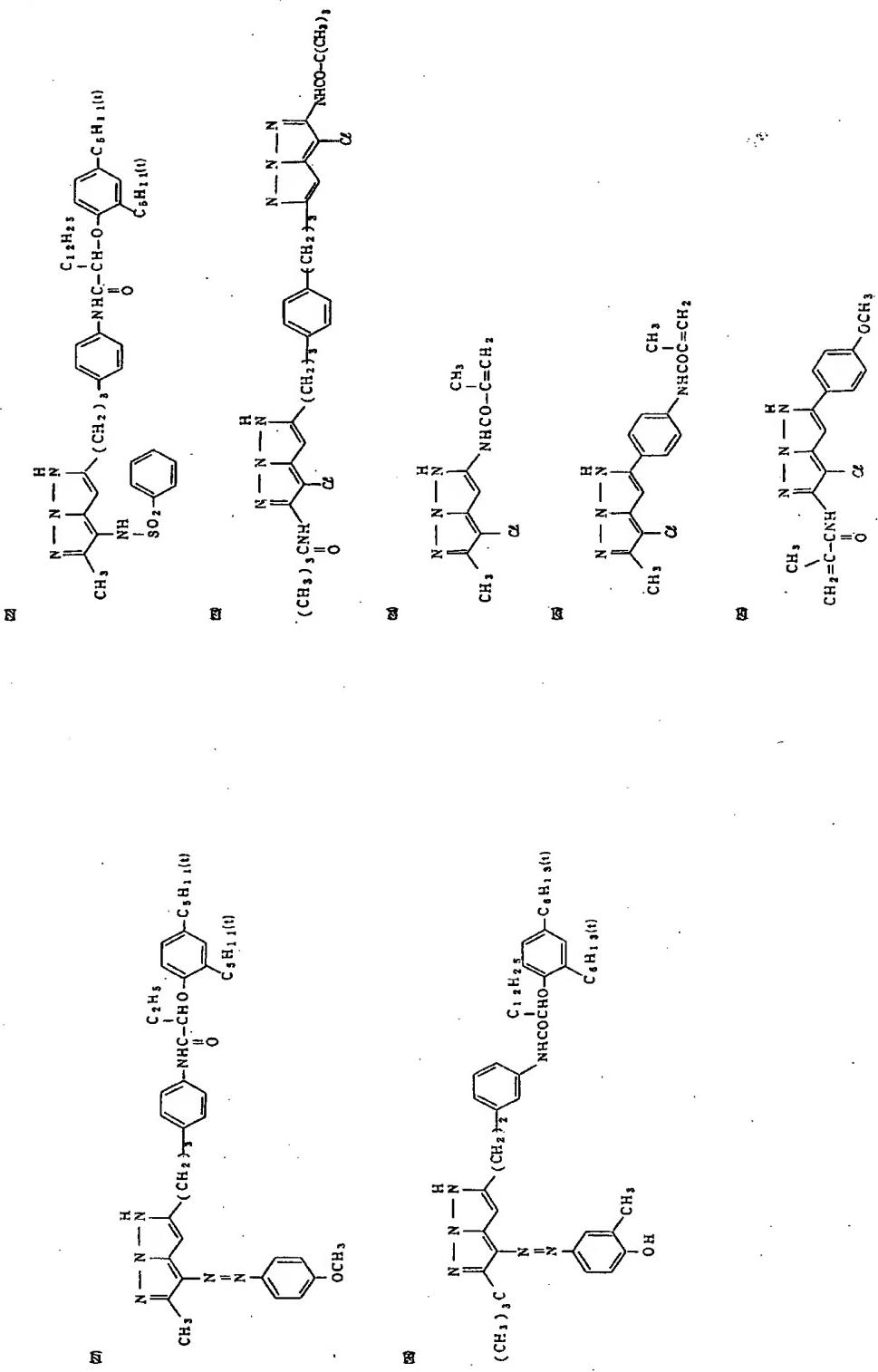


(2)





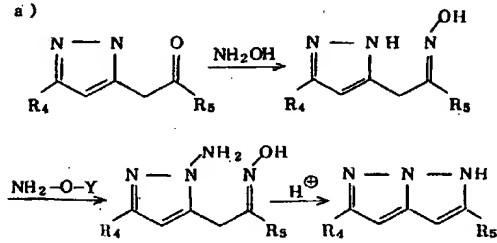




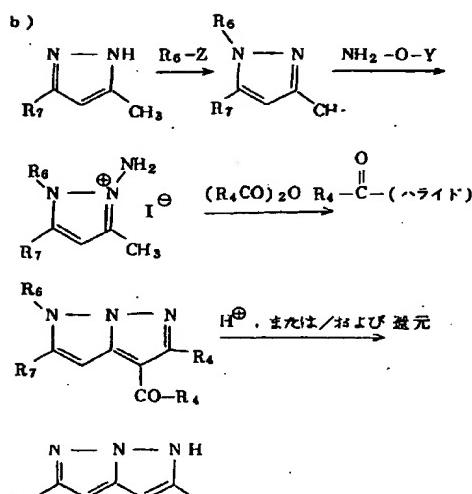
本発明のカプラーは一般的に下記に示す方法で合成することができる。

1. 骨格合成

a)

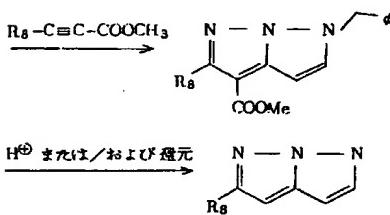
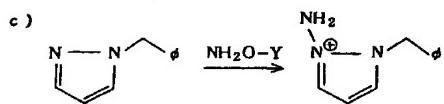


(R₄、R₅は、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わし、YはSO₃H、を表わす。)



(R₆は、アシル基、ベンジル基、シリル基等の保護基を表わし、R₇はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、等を表わし、R₄、Yは上記と同様の意味を表わす。)

(上記と同様の意味を表わす。)



(R₈は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシカルボニル基、等を表わし、Yは上記と同様の意味を表わす。)

2. ポリマー-カプラー合成

ポリマー-カプラーの合成法は例えば溶液重合および乳化重合があるが、まず溶液重合については米国特許3,451,820号、特開昭58-28745号に記載の方法で合成でき、一般式(I)

であらわされる部分を含む单體カプラーと非活性性エチレン類单體(例えばアクリル酸、α-クロロアクリル酸、メタクリル酸のようなアクリル酸またはそのアクリル酸から誘導されるエステルもしくはアミド(例えばアクリルアミド、n-ブチルアクリルアミド、n-ブチルメタクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、等))を適当な比率で、可溶性有機溶媒(例えば、ジオキサン、メチルセルソルブ、等)に溶解または混合し、適当な温度(30~100°C位)重合開始(物理的作用として、紫外線、高エネルギー輻射等によるか化学的作用としてパーサルフエート、過酸化水素、ベンゾイルパーオキシド、アゾビスアルキロニトリル等の開始剤によるフリーラジカルの生成によつて開始)することができる。重合反応終了後、有機溶媒への抽出、濃縮、あるいは水への注加によつて重合体を単離することができる。また乳化重合法については米国特許3,370,952号に記載の方法で合成することができる。

3. カップリング離脱基の導入法

(1) 酸素原子を連結する方法

本発明の4当量母核カブラー、ノヒーピラゾロ[1,5-*b*]ピラゾール型カブラーを実施例に示すような方法で色素を形成させ、それを酸触媒の存在下で加水分解しケトン体とし、このケトン体をp-*b*-炭素を触媒とする水素添加、乙酸による還元または水素化ホウ素ナトリウムによる還元で、ノーヒドロキシノヒーピラゾロ[1,5-*b*]ピラゾールを合成することが出来る。これを各種ハライドと反応させて目的とする酸素原子を連結したカブラーが合成できる。(米国特許3,926,631号、特開昭57-708/7号参照)

(2) 硝素原子を連結する方法

窒素原子を連結する方法には大きく分けて3つの方法がある。第1の方法は、米国特許3,419,391号に記載されているように適当なニトロソ化剤でカップリング活性位をニトロソ化し、それを適切な方法で還元(例えば、p-*d*-炭素等

を触媒とする水素添加法、塩化第一スズ等を使用した化学還元法)し、4-アミノノヒーピラゾロ[1,5-*b*]ピラゾールとして各種ハライドと反応させ、主としてアミド化合物は合成できる。

第2の方法は、米国特許第3,725,067号に記載の方向、すなわち、適当なハロゲン化剤、例えば、塩化スルフィル、塩素ガス、臭素、N-クロロコハク酸イミド、N-ブロモスクシンイミド等によつて4位をハロゲン化し、その後、特公昭57-45135号に記載の方法で窒素ヘテロ環を適当な塩基触媒、トリエチルアミン、水酸化ナトリウム、ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、無水炭酸カリウム等の存在下で置換させ、4位に窒素原子で連結したカブラーを合成することができる。酸素原子で連結した化合物のうち、4位にフェノキシ基を有する化合物もこの方法で合成することができる。

第3の方法は、6πまたは10π電子系芳香族窒素ヘテロ環を4位に導入する場合に有効な方法で、特公昭57-36577号に記載されている

ように前記第2の方法で合成したノーハロゲン体に対して2倍モル以上の6πまたは10π電子系芳香族窒素ヘテロ環を添加し50°~150°Cで無溶媒加熱するか、またはジメチルホルムアルデヒド、N-メチルピロリドン、スルホランまたはヘキサメチルホスホトリアミド等非プロトン性極性溶媒中、30°~150°で加熱することによって4位に窒素原子で連結した芳香族窒素ヘテロ環基を導入することができる。

(3) イオウ原子を連結する方法

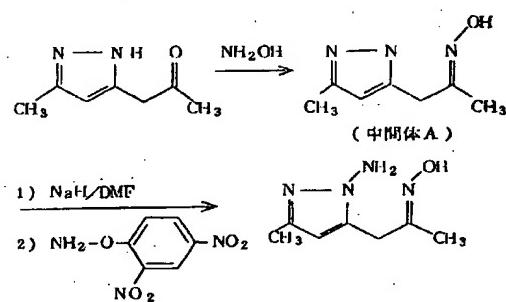
芳香族メルカプトまたはヘテロ環メルカプト基が4位に置換したカブラーは米国特許3,227,554号に記載の方法、すなわちアリールメルカプタン、ヘテロ環メルカプタンおよびその対応するジスルフィドをハロゲン化炭化水素添溶媒に溶解し、塩素または塩化スルフィルでスルフェニルクロリドとし非プロトン性溶媒中に溶解した4当量ノヒーピラゾロ[1,5-*b*]ピラゾール系カブラーに添加し合成することが出来る。アルキルメルカプト基を4位に導入する方法としては米国

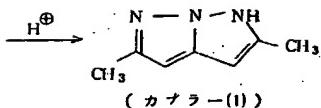
特許4,264,723号記載の方法、すなわちカブラーのカップリング活性位置にメルカプト基を導入し、このメルカプト基にハライドを作用させる方法とS-(アルキルチオ)イソチオ尿素、塩酸塩(または臭素塩酸)によつて工程で合成する方法とが有効である。

合成例1(例示カブラー(1))

2,5-ジメチルノヒーピラゾロ[1,5-*b*]ピラゾールの合成

(合成スキーム)





a) 中間体Aの合成

3-(2-オキソプロピル)-5-メチルピラゾール (2,4-ジメチルアーピロンと抱水ヒドラジンを反応させ、3-(2-ヒドロキシ)アーピラゾールを定量的に得た後、これを、耐性水溶液中、亜硝酸ナトリウムと反応させて、定量的に2-オキソプロピル誘導体に変換。参考文献 R.G.Jones and M.J.Mann, J.Am. Chem.Soc., 75, 4048 (1953). R.N.Castle and M.Onoda, J.Org. Chem., 26, 4465 (1961). 2.5gと塩酸ヒドロキシルアミンタ.5gをエタノール 60mlに加えた。これに水酸化ナトリウム 2gの水溶液 (60ml) を滴下したのち、4時間加熱還流した。減圧濃縮してエタノールを除いたのち、酢エチで抽出した (50ml×3)。酢エチ

層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥ののち、脱脂し 1/1g の油状粗生成物を得た。

b) カナラー-1の合成

3-(2-オキシミノプロピル)-5-メチルピラゾール 0.92g を DME 8ml に溶かし 室温 気流下に 0°C に冷却する。これに水素化ナトリウム (60% in mineral oil) 0.24g を加え、0°C で 10 分間、さらに室温で 10 分間かくはんした。これに 0-(2,4-ジニトロフェニル)ヒドロキシルアミン 1.2g を加え、室温で 10 分間かくはんした。これを飽和食塩水 50ml に注ぎ、酢酸エチル抽出した (50ml×3)。酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥したのち、脱脂し、シリカゲルカラムクロマト (30g, CHCl₃:MeOH = 30:1) で分取し、2-アミノ体 (目的物) と 1-アミノ体の混合物 (1:1) 0.40g を得た。これを混合物のまま 10ml のエチルアルコールに溶かし、減圧後 2.0ml を加えて 2 時間加熱還流した。水 20ml 加えたのち、減圧濃縮してエタノールを除き、

酢酸エチルで抽出した (30ml×3)。酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥したのち、脱脂し、シリカゲルカラムクロマト (20g, ヘキサン:酢酸エチル = 2:1) で分取し 30mg の固体を得た。

元素分析	理論値	H (6.71%)	C (62.20%)	N (31.09%)
	(C ₇ H ₉ N ₃) ₂ (35.17)			
実験値	H (6.70%)	C (62.31%)	N (31.11%)	

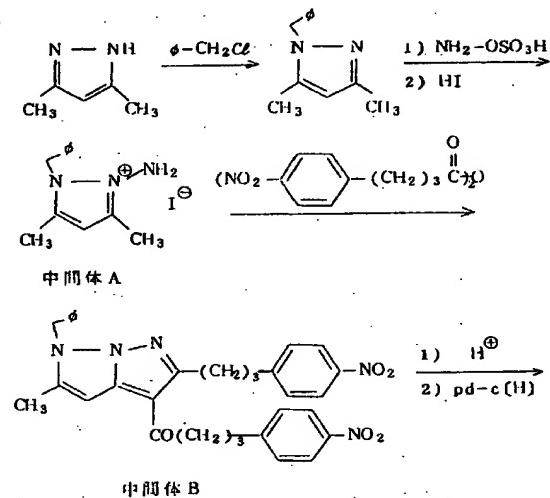
重クロロホルム中の NMR スペクトルは 5.8 ppm (br, 1H), 3.54 ppm (d, 2H, J = 7.4 Hz), 3.54 ppm (s, 6H) で、メチレン構造をとつている事を示している。

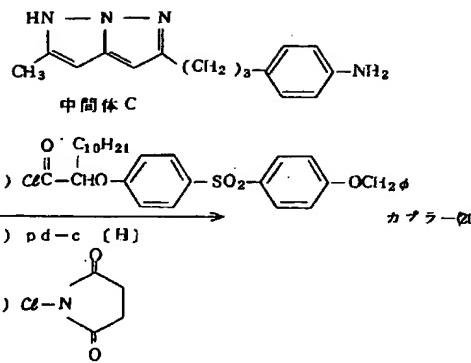
合成例 2 (例示カナラー-1)

1-H-4-クロロ-5-メチル-2-[3-(4-[(4-ヒドロキシフェニル)フルホニル]フェノキシ]ドデカンアミド)フェニ

ル]プロピル]ピラゾロ[1,5-b]ピラゾールの合成

(合成スキーム) (以下においてφはフェニル基を示す)





特開昭58-45512号明細書に記載の方法を使用して合成した、*N*-ベンジル-*N*-アミノ-3,5-ジメチルピラゾリクムアイオダイド（中間体A）3.3gを200mlのDMFに溶解し、160gの無水4-ニトロフェニル硫酸、3.7gのトリプチルアミンを加え、10°～120°で4時間加熱攪拌した。過剰のDMFを減圧除去し、残渣にクロロホルムを添加し、有機化合物を抽出した。クロロホルム溶液を無水硫酸ナトリウムで

乾燥の後溶媒除去し残留物を得た。この残留物をシリカゲルカラムクロマトで分離精製し、非極性部分に目的物の中間体Bを得た。

この中間体B、2.8gをエタノール300mlに溶解し、この中に100mlの液酸を添加し6時間加熱煮沸した。水酸化ナトリウム水溶液で中和後、酢酸エチルで抽出操作を施し、粗脱アシル化生成物を1.7.5g得、これを100mlのテトラヒドロフラン（THF）に溶解し5gの10%pd-炭素を添加し、水素圧、50気圧で、40°Cの温度をかけ、12時間オートクレーブ中で水素添加した。pd-炭素を沪過したTHF溶液を手短かに減圧蒸留し、粗アミン体（中間体C）の粉末を7.6g得た。中間体C、7.5gを100mlのアセトニトリルと100mlのジメチルアセトアミドに溶解し、スチーム浴上70°Cに加熱した後、16.4gの*N*-(*N*-ベンジルオキシフェニルスルホニル)フェノキシドカノイルクロリド（特開昭58-42045号明細書に記載の方法により合成）を添加し、4時間加

熱攪拌した。反応液に酢酸エチルを添加し、抽出操作を施し、酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒除去した。残留物21.7gを200mlのTHFに溶解し、10gの10%pd-炭素を添加し、室温で、12時間水素添加した。還元後、pd-炭素を沪過し、沪過を濃縮し、残留物をシリカゲルカラムクロマトで精製しカブラー(2)の四当量母液を粉末として18.4g得た。

この化合物18gを100mlのクロロホルムに溶解し、N-クロロスクシンイミド3.3gを添加し搅拌した。析出したスクシンイミドを沪過し、沪液を良く水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒除去し、無色のカブラー(2)の粉末を7.1g得た。

元素分析

(C₃₉H₄₇N₄SO₅Cl = 719.3)

理論値 H(6.59%), C(65.12%),

N(7.79%)

実験値 H(6.54%), C(65.14%),

N(7.81%)

本発明のカブラーは感光材料へ添加してもよいし、発色現像浴に添加して用いてもよい。感光材料への添加量はハログン化銀/モル当り 2×10^{-3} モル～ 5×10^{-1} モル、好ましくは 1×10^{-2} ～ 5×10^{-1} モルであり、ポリマー-カブラーの場合には発色部分が上記の量だけ入るようポリマー-カブラーの添加量を調節すればよく、発色現像浴に添加して用いるときは浴 1000cc 当り $0.001\sim 0.1$ モル、好ましくは $0.01\sim 0.05$ モルが適当である。

本発明において本発明のカブラーの他に用いることのできるカブラー類としては以下の如き色素形成カブラー、即ち、発色現像処理において芳香族/級アミン現像液（例えば、フェニレンジアミン誘導体や、アミノフェノール誘導体など）との酸化カップリングによつて発色しうる化合物を、例えばマゼンタカナラーとして、オーピラゾロンカブラー、ピラゾロベンツイミダゾールカブラー、シアノアセチルクマロンカブラー、湖頭アシルアセトニトリルカブラー等があり、イエローカブラー

一として、アシルアセトアミドカプラー（例えばベンゾイルアセトアニリド類、ビバロイルアセトアニリド類）、等があり、シアンカプラーとして、ナフトルカプラー、及びフェノールカプラー等がある。これらのカプラーは分子中にペラスト基と呼ばれる疎水基を有する非極性のもの、またはポリマー化されたものが留ましい。カプラーは、銀イオンに対し \neq 当量性あるいは \geq 当量性のどちらでもよい。又、色補正の効果をもつカラードカプラー、あるいは現像にともなつて現像抑制剤を放出するカプラー（いわゆるDIRカプラー）であつてもよい。

又、DIRカプラー以外にも、カップリング反応の生成物が無色であつて、現像抑制剤を放出する無色DIRカップリング化合物を含んでもよい。

上記カプラー等は、感光材料に求められる特性を満足するために同一層に二種類以上を併用することもできるし、同一の化合物を異なる層以上に添加することも、もちろん差支えない。

カプラーをハロゲン化銀乳剤層に導入するには公知の方法、例えば米国特許2,322,027号に記載の方法などが用いられる。例えばタル酸アルキルエステル（ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど）、リン酸エステル（ジフェニルfosfエート、トリフェニルfosfエート、トリクロレジルfosfエート、ジオクチルブチルfosfエート）、クエン酸エステル（例えばアセチルクエン酸トリプチル）、安息香酸エステル（例えば安息香酸オクチル）、アルキルアミド（例えばジエチルラクリルアミド）、脂肪酸エ斯特類（例えばジブトキシエチルサクシネート、ジエチルアセレート）、トリメシン酸エ斯特類（例えばトリメシン酸トリプチル）など、又は沸点約30°Cないし150°Cの有機溶媒、例えば酢酸エチル、酢酸ブチルの如き低級アルキルアセテート、プロピオン酸エチル、2級ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、 β -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート等に溶解したのち、親水性コロイドに分散さ

れる。上記の高沸点有機溶媒と低沸点有機溶媒とは混合して用いてもよい。

又、特公昭51-39853号、特開昭51-5943号に記載されている重合物による分散法も使用することができる。

カプラーがカルボン酸、スルファン酸の如き酸基を有する場合には、アルカリ性水溶液として親水性コロイド中に導入される。

ポリマー-カプラー-ラテックスは草社体カプラーの重合で作つた親水性ポリマー-カプラーをいつたん取り出したのち、改めて有機溶媒に浴かしたものを作ツクスの形で親水性コロイド中に分散してもよいし、重合で得られた親油性ポリマー-カプラーの溶液を直接ラテックスの形で分散してもよい。あるいは乳化重合法で作つたポリマー-カプラー-ラテックスさらには腐植化ポリマー-カプラー-ラテックスを直接ゼラチンハロゲン化銀乳剤に加えてもよい。

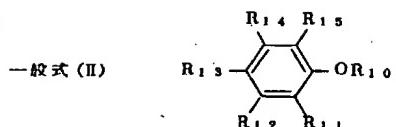
水可溶性ポリマー-カプラーについては米国特許3,155,510号、同3,221,552号、

同3,299,013号、RD-19033等に記載の方法で作ることができ、ポリマー-カプラー-ラテックスについては、親油性ポリマー-カプラーをゼラチン水溶液中にラテックスの形で分散する方法については米国特許3,431,820号に、乳化重合法で作つたポリマー-カプラー-ラテックスを直接ゼラチンハロゲン化銀乳剤に加える方法については米国特許4,080,211号、同3,370,952号、同3,926,436号、同3,767,412号、英國特許1,247,688号に記載されている方法で作ることができる。

これらの方法はホモ重合体の形成および共重合体の形成にも応用できる。

本発明の好ましい実施態様は本発明のカプラーを含有するハロゲン化銀感光材料を用いるときである。

本発明に用いられるマゼンタカプラーから形成されるマゼンタ色画像は下記一般式(II)で表わされる色像安定化剤と併用することによつて耐光堅牢性が向上する。



但し、 R_{10} は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わし、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} は各々水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシルアミノ基を表わし、 R_{13} はアルキル基、ヒドロキシ基、アリール基、アルコキシ基を表わす。また R_{10} と R_{11} は互いに閉環し、5員または6員環を形成してもよく、その時の R_{12} はヒドロキシ基、アルコキシ基を表わす。さらにまた R_{10} と R_{11} が閉環し、メチレンジオキシ環を形成してもよい。さらにまた R_{13} と R_{14} が閉環し、5員の炭化水素環を形成してもよく、その時の R_{10} はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わす。

これらの化合物は、米国特許3,935,016号、同3,982,944号、同4,254,

2,6号明細書、特開昭55-21,004号、同54-145,530号明細書、英國特許公開2,077,435号、同2,062,888号明細書、米国特許3,764,337号、同3,432,300号、同3,574,627号、同3,573,050号明細書、特開昭52-152225号、同53-20327号、同53-1,7,729号、同55-6321号明細書、英國特許1,347,556号、英國特許公開2,066,975号明細書、特公昭54-12,337号、同48-31,625号明細書、米國特許3,700,455号明細書に記載された化合物をも含む。

使用する写真用カラー発色剤は、中間スケール画像をあたえるように選ぶと都合がよい。シアン発色剤から形成されるシアン染料の最大吸収帯は約600から720 nmの間であり、マゼンタ発色剤から形成されるマゼンタ染料の最大吸収帯は約500から580 nmの間であり、黄色発色剤から形成される黄色染料の最大吸収帯は約400

から480 nmの間であることが好ましい。

本発明を用いて作られる感光材料は、色カブリ防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体などを含有してもよい。

本発明を用いて作られる感光材料には、親水性コロイド層に紫外線吸収剤を含んでもよい。例えば、アリール基で置換されたベンゾトリアゾール化合物（例えば米国特許3,533,774号に記載のもの）、4-チアゾリドン化合物（例えば米国特許3,314,774号、同3,352,681号に記載のもの）、ベンゾフェノン化合物（例えば特開昭46-27844号に記載のもの）、ケイヒ酸エステル化合物（例えば米国特許3,705,805号、同3,707,375号に記載のもの）、ブタジエン化合物（例えば米国特許4,043,229号に記載のもの）、あるいは、ベンゾオキシドール化合物（例えば米国特許3,700,455号に記載のもの）を用いることができる。さらに、米国特許3,499,762号、

特開昭54-48535号に記載のものも用いることができる。紫外線吸収性のカナラー（例えばオーナフトール系のシアン色素形成カナラー）や、紫外線吸収性的ポリマーなどを用いてもよい。これらの紫外線吸収剤は特定の層に錆染されていてよい。

本発明を用いて作られた感光材料には、親水性コロイド層にフィルター染料として、あるいはイラジエーション防止その他の目的で水溶性染料を含有していてよい。このような染料には、オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、ステリル染料、メロシアニン染料、シアニン染料及びアゾ染料が含まれる。なかでもオキソノール染料；ヘミオキソノール染料及びメロシアニン染料が有用である。

本発明に用いられる写真乳剤は、メチル色素類、その他の分光増感されてもよい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロボーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチ

リル色素およびヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核など；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサドール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されていてもよい。

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン- α -オキシ核、チオヒダントイン核、ユーチ

オオキサゾリジン- α ： β -ジオン核、チアゾリジン- α ： β -ジオン核、ローダニン核、チオバアルビツール酸核などの5~6員異節環核を適用することができる。

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許2,688,545号、同2,977,229号、同3,397,060号、同3,522,052号、同3,527,641号、同3,617,293号、同3,628,964号、同3,668,480号、同3,672,898号、同3,679,428号、同3,703,377号、同3,769,301号、同3,814,609号、同3,837,862号、同4,026,707号、英国特許1,3744,281号、同1,507,803号、特公昭43-4936号、同53-12,375号、特開昭52-110,618号、同52-109,925号に記載されている。

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であつて、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。例えば、含蜜紫異節環核で置換されたアミノスチル化合物（たとえば米国特許2,933,390号、同3,635,721号に記載のもの）、芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物（たとえば米国特許3,743,510号に記載のもの）、カドミウム塩、アザインデン化合物などを含んでもよい。米国特許3,615,613号、同3,615,641号、同3,617,295号、同3,635,721号に記載の組合せは特に有用である。

本発明の感光材料の写真処理には、公知の方法のいずれをも用いることができるし、処理液には公知のものを用いることができる。又、処理温度は通常、18°Cから50°Cの間に選ばれるが、18°Cより低い温度または50°Cをこえる温度としてもよい。目的に応じ、銀画像を形成する現像処理（黑白写真処理）、或いは、色素像を形

成すべき現像処理から成るカラー写真処理のいずれをも適用することが出来る。

カラー現像液は、一般に、発色現像主導を含むアルカリ性水溶液から成る。発色現像主導は公知の一級芳香族アミン現像剤、例えばフェニレンジアミン類（たとえば4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、4-アミノ-N-エチル- β -ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル- β -ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル- β -メタンスルホアミドエチルアニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル- β -メトキシエチルアニリンなど）を用いることができる。

この他L.F.A.Mason著Photographic Processing Chemistry(Focal Press刊、1966年)のP.226~227、米国特許2,193,015号、同2,592,364号、特開昭48-6

4933号などに記載のものを用いてもよい。カラー現像液はその他、アルカリ金属の亜硫酸塩、炭素塩、ホウ酸塩、及びリン酸塩の如き pH 調節剤、臭化物、沃化物、及び有機カブリ防止剤の如き現像抑制剤ないし、カブリ防止剤などを含むことができる。又必要に応じて、硬水軟化剤、ヒドロキシルアミンの如き保活剤、ベンジルアルコール、ジエチレングリコールの如き有機溶剤、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類の如き現像促進剤、色素形成カプラー、競争カプラー、ナトリウムボロンハイドライドの如きかぶらせ剤、ノーフエニル-3-ピラゾリドンの如き補助現像液、粘性付与剤、米国特許 4,083,723 号に記載のポリカルボン酸系キレート剤、西独公開 (O L S) 2,622,950 号に記載の酸化防止剤などを含んでもよい。

着色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は、定着処理と同時に行われてもよいし、個別に行われてもよい。漂白剤としては、例えは鉄 (III)、コバルト (II)、クロム (VI)、鋼 (II) など

の多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロソ化合物等が用いられる。例えは、フェリシアン化物、重クロム酸塩、鉄 (III) またはコバルト (II) の有機錯塩、例えはエチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、1,3-ジアミノ-2-プロパンノール四酢酸などのアミノポリカルボン酸類あるいはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸の錯塩；過硫酸塩、過マンガン酸塩；ニトロソフェノールなどを用いることができる。これらのうちフェリシアン化カリ、エチレンジアミン四酢酸鉄 (III) ナトリウム及びエチレンジアミン四酢酸鉄 (IV) アンモニウムは特に有用である。エチレンジアミン四酢酸鉄 (III) 錯塩は独立の漂白液においても、一浴漂白定着液においても有用である。

漂白または漂白定着液には、米国特許 3,042,530 号、第 3,241,966 号、特公昭 45-8506 号、特公昭 45-8836 号などに記載の漂白促進剤、特開昭 53-65732 号に記載のテオール化合物の他、種々の添加剤を加えることともできる。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、通常水溶性銀塩（例えは硝酸銀）溶液と水溶性ハロゲン塩（例えは臭化カリウム）溶液とをゼラチンの如き水溶性高分子溶液の存在下で混合してつくられる。このハロゲン化銀としては、塩化銀、臭化銀のはかに、混合ハロゲン化銀、例えは塩臭化銀、臭臭化銀、塩臭臭化銀等を用いることができる。ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ（球状または球に近似の粒子の場合には、粒子直径、立方体粒子の場合は、棱長を粒子サイズとし、投影面積にもとづく平均で表す）は、2 μ以下が好ましいが、特に好ましいのは 0.4 μ 以下である。粒子サイズ分布は狭くても広くてもいざれでもよい。

これらのハロゲン化銀粒子の形は立方晶形、八面体、その混合晶形等どれでもよい。

また平板状でもよく、特に長さ／厚みの比の値が 5 以上、特に 5 以上の平板粒子が粒子の全投影面積の 50 % 以上の乳剤を用いてもよい。

又、別々に形成した 2 種以上のハロゲン化銀写真乳剤を混合してもよい。更に、ハロゲン化銀粒

子の結晶構造は内部まで一様なものであつても、また内部と外部が異質の層状構造をしたものや、英國特許 635,841 号、米国特許 3,622,318 号に記載されているような、いわゆるコンバージョン型のものであつてもよい。又、潜像を主として表面に形成する型のもの、粒子内部に形成する内部潜像型のもののいずれでもよい。これらの写真乳剤は Mees (ミース) 著、"The Theory of Photographic Process" (ザ・セオリー・オブ・ホトグラフィック・プロセス)、MacMillan 社刊; P. Grafkides (ピー・グラフキデ) 著、"Chimie Photographique" (シミー・ホトグラフィー)、Paul Montel 社刊 (1957 年) 等の書籍にも記載され、一般に認められている。P. Grafkides 著 Chimie et Physique Photographique (Paul Montel 社刊、1967 年)、G. F. Duffin 著 Photographic Emulsion Chemistry (The Focal Press 刊、1966 年)、V. L. Zelikman

et al著 Making and Coating Photographic Emulsion(The Focal Press刊、1964年)などに記載された方法を用いて調整することができる。即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、又可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せなどのいずれを用いてもよい。

粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方法(いわゆる逆混合法)を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成される液相中の pAg を一定に保つ方法、即ち、いわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。

この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤が得られる。

別々に形成した2種以上のハロゲン化銀乳剤を混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀粒子形成又は物理熟成の過程において、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、

シリジウム塩又はその錯塩、ロジウム塩又はその錯塩、鉄塩又は鉄錯塩などを、共存させてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、化学増感を行わない、いわゆる未後貼(Primitive)乳剤を用いることもできるが、通常は化学増感される。化学増感のためには、前記GlaeserまたはZelikmanらの著書あるいはH. Frieser編“Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silber-halogeniden”(Akademische Verlagsgesellschaft, 1968)に記載の方法を用いることができる。

本発明を用いて作られる感光材料の写真乳剤層または他の親水性コロイド層には塗布助剤、帶電防止、スペリ性改良、乳化分散、接觸防止及び写真特性改良(例えば、現像促進、硬調化、増感)等種々の目的で、種々の界面活性剤を含んでもよい。

例えばサボニン(ステロイド系)、アルキレンオキサイド誘導体(例えばポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール/ポリプロピレング

リコール縮合物、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類又はポリエチレンクリコールアルキルアリールエーテル類、ポリエチレングリコールエステル類、ポリエチレンクリコールソルビタンエステル類、ポリアルキレングリコールアルキルアミン又はアミド類、シリコーンのポリエチレンオキサイド付加物類)、クリシドール誘導体(例えばアルケニルコハク酸ポリグリセリド、アルキルフェノールポリグリセリド)、多価アルコールの脂肪酸エステル類、樹のアルキルエステル類などの非イオン性界面活性剤；アルキルカルボン酸塩、アルキルスルフォン酸塩、アルキルベンゼンスルフォン酸塩、アルキルナフタレジスルフォン酸塩、アルキル硫酸エステル類、アルキルリン酸エステル類、N-アシル-N-アルキルタウリン類、スルホコハク酸エステル類、スルホアルキルポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル類などのような、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基、硫酸エステル基、リン酸エステル基等の酸性基を

含むアニオン界面活性剤；アミノ酸類、アミノアルキルスルホン酸類、アミノアルキル硫酸又はリン酸エステル類、アルキルベタイン類、アミノキシド類などの两性界面活性剤；アルキルアミン塩類、脂肪族あるいは芳香族第4級アンモニウム塩類、ビリジニウム、イミダゾリウムなどの環状第4級アンモニウム塩類、及び脂肪族又は複素環を含むホスホニウム又はスルホニウム塩類などのカチオン界面活性剤を用いることができる。

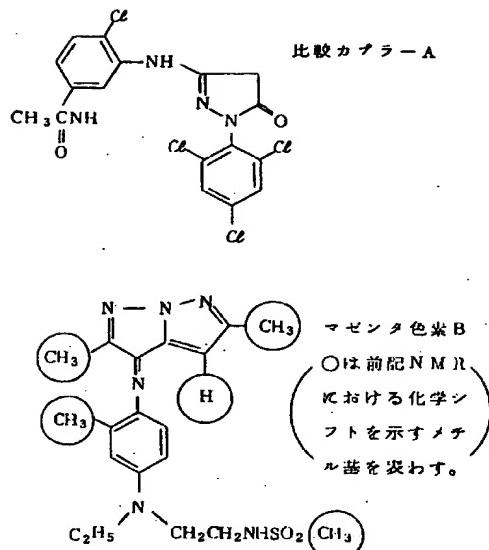
実施例1

本発明のカプラー(I)、および下記化学構造式Aで表わされる比較カプラー、それぞれ1.1mモルを10mlのエタノールに溶解し、この中のカプラー現像主薬である4-N-エチル-N-(2-メタンスルホンアミドエチル)アミノ-2-メチルアニリン-1-硫酸塩を1.3mモル懸濁させ、次に無水炭酸ナトリウム1.2.9mモルを5mlの水に溶解した水溶液を添加し、室温で搅拌した。この混合液の中に、過硫酸カリウム2.4mモルを含む10mlの水溶液を徐々に滴下した。

室温で1時間良く搅拌した後よりmlの酢酸エチルと30mlの水を加え抽出操作を行なつた。酢酸エチル層を饱和食塩水でよく洗净した後、溶媒を除去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトで分離した。溶媒波はエチルエーテルで行なつた。本発明カブラー(I)から得られたマゼンタ色素のNMRスペクトルは、重クロロホルム(COCl_3)中、以下の通りである。

7.33(d, 1H, $J=8.6\text{ Hz}$) ppm,
6.66~6.46(m, 2H) ppm, 6.25(s, 1H)
ppm, 4.68(br, 1H)
ppm, 3.68~3.2(m, 6H) ppm,
2.98(s, 3H) ppm, 2.40(s, 6H)
ppm, 2.31(s, 3H) ppm, 1.22(t, 3H, $J=6.9\text{ Hz}$) ppm

アンダーラインで示される4つのメチル基と芳香族水添の領域の6.25 ppmの吸收は下記構造式Bを満足する。この色素の融点は175~178°Cであつた。



マゼンタ色素Bと比較カブラーAから形成されたマゼンタ色素の酢酸エチル中の可視吸収スペクトルを図1に示す。両者の吸収スペクトルの最高

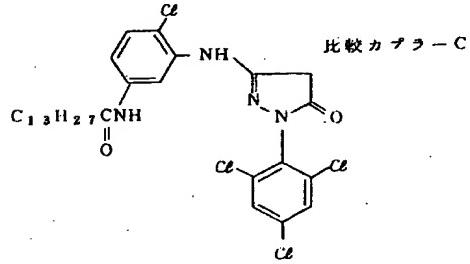
濃度を1.0に規格化して比較した。

図1に示すように本発明のカブラーから得られる色素は、単純な骨核であるにもかかわらず、マゼンタ領域に λ_{max} を有し、比較カブラーAから形成される色素に存在する400~450nm附近の副吸収がない事がわかる。

実施例2

下記に示す比較カブラーC、13gにトリオクチルホスフエート/5ml、酢酸エチル/5mlを加えて溶解し、この溶液をジーセック一ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウムを含む10%セラチン水溶液100gに加え、ホモナイザー乳化機を用いて搅拌乳化し、乳化物を得た。この乳化物を銀感性塩臭化銀乳剤(Br 4.5モル%、Cl 5.5モル%)300g(銀/3.5%含有)と混合し、染布用助剤; ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、硬膜剤: 2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-2-ストリアシンを加え三硝酸セルロース支持体上に塗布した。さらにこの層の上に保護層としてセラチン塗布液を塗布し(セラチン1g/m²)

乾燥し、フィルムAとした。



一方、本発明のカブラー(I)を1.2g、使用し、上記フィルムAと同じようにしてフィルムBを作成した。

同様にして本発明のカブラー(I)を1.2g使用し、銀感性塩臭化銀乳剤200gを用いた以外は上記フィルムAと同じようにしてフィルムCを作成した。

上記フィルムA~Cを感光時で10.00ルツクス/秒で露光し、次の処理液で処理した。

現像液

ベンジルアルコール	1.5 ml
ジエチレントリアミンオキシム	5 g
KBr	0.4 g
Na ₂ SO ₃	5 g
Na ₂ CO ₃	3.0 g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.8
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(メタンスルホンアミド)エチルアミニウム 3/2H ₂ SO ₄ H ₂ O	4.5 g
水で1000mlにする	pH 10.1
漂白定着液	
チオ硫酸アンモニウム (70wt%)	1.50 ml
Na ₂ SO ₃	5 g
Na(Fe(EDTA))	4.0 g
EDTA	4 g
水で1000mlにする	pH 6.8

処理工程 温度 時間
現像液 33° 3分30秒

漂白定着液 33° 1分30秒
水洗 28~35° 3分
処理した後の色収容度をマクベス濃度計ステータスAAフィルターにて測定した。また色収容の分光吸収スペクトルをも測定した。色収容のフィルム上の吸収も同吸収のないものであつた。
さらに上記A~Cの各試料をキセノン退色試験器(20,000ルックス)で、3日間照射し、照射後のマゼンタ濃度を測定した。これらの発色特性および色収容性の結果を表1に示す。

フィルム	カプラー	モル比 Ag/Cp	最大吸収度	最大吸 取波長	濃度/0部分の キセノン退色試験 射後の濃度
A	比較 カプラー(C)	6	2.65	536 nm	0.73
B	本発明の カプラー(B)	6	2.62	519 nm	0.84
C	本発明の カプラー(B)	6	3.31	525 nm	0.85

本発明の新規骨格から誘導されるカプラーは、従来のヨーピラゾロン型カプラーと同様に十分な

発色度を与える。化合物即ち代表される二当量カプラーは少ない塗布銀膏で高い発色度を与えることがわかる。また本発明の新規骨格から生成される色像の光堅牢性は従来のヨーピラゾロン型カプラーから形成される色像に比較し、堅牢であることをわかる。

4. 図面の簡単な説明

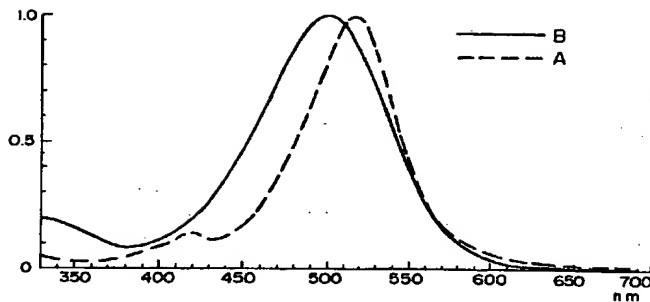
第1図は吸収スペクトルである。

A……実施例1のカプラーAから生成する色収容の吸収スペクトルである(比較例)。

B……実施例1のカプラー(B)から生成する色収容の吸収スペクトルである(本発明)。

横軸は波長をあらわし、縦軸は吸収強度で1.0に規格化されたものを示す。

第一図



手 続 補 正 書

4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」
の欄および図面

5. 補正の内容

(1) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄の記載
を以下のように補正する。

1. 第6頁20行目の

「ドデシル」を
「ドデカン」

と補正する。

2. 第7頁3行目の

「ブチルアミド」を
「ブタンアミド」

と補正する。

3. 第7頁4行目の

「フェノキシ）ブチル」を
「フェノキシ）ブタン」

と補正する。

4. 第7頁14行目の

「N, Nの」を
「N, N-」

特許庁長官 殿

昭和59年11月1日

1. 事件の表示 昭和58年特願第15/334号

2. 発明の名称 カラー画像形成方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名称(520)富士写真フィルム株式会社

代表者 大西賀 方式


連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フィルム株式会社 東京本社

電話 (406) 2537



と補正する。

6. 第7頁／6行目の

「クシソ」を

「クシン」

と補正する。

6. 第10頁／2行目の

「フェノキシル基」を

「フェノキシ基」

と補正する。

7. 第11頁1行目の

「スルファモノイル」を

「スルファモイル」

と補正する。

8. 第11頁2行目の

「ベンジルーエトキシ」を

「ベンジルーナーエトキシ」

と補正する。

9. 第11頁3行目の

「トリアゾール」を

「テトラゾール」

と補正する。

10. 第13頁／3行目の

「チオフェニル」を

「チエニル」

と補正する。

11. 第13頁4行目の記載を

「-NHCOR₂₀-CONH基 (R₂₀は置換または
は)」

と補正する。

12. 第13頁5行目の記載を

「-S-R₂₀-S-基 (R₂₀は置換または無置換
の)」

と補正する。

13. 第15頁／3行目～14行目の

「を扱わす。」を

「である。」

と補正する。

14. 第16頁7行目～8行目の

「α-アルアクリル酸」を

「α-アルキルアクリル酸」

と補正する。

15. 第16頁／2行目の

「メヒドロキシメ」を

「メヒドロキシエチルメ」

と補正する。

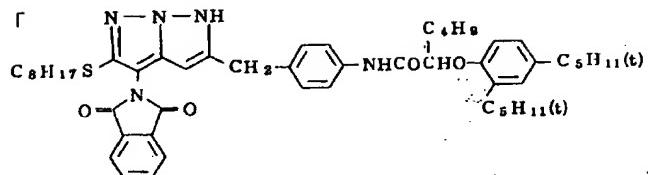
16. 第16頁20行目の

「メチレンジビス」を

「メチレンビス」

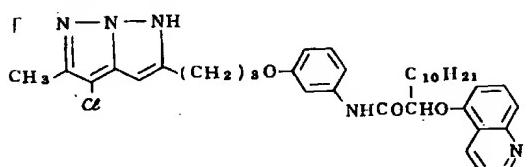
と補正する。

17. 第2頁の化合物⑩の構造式を



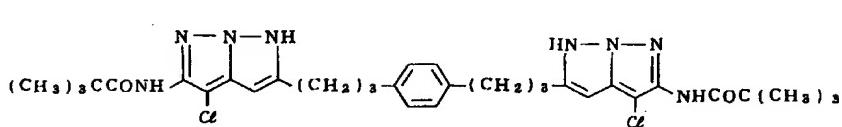
と補正する。

18. 第2頁の化合物⑪の構造式を



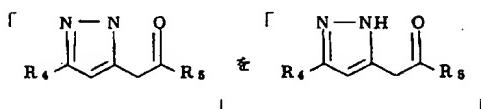
と補正する。

19. 第2-3頁の化合物⑭の構造式を



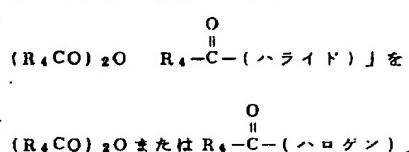
と補正する。

20. 第2-5頁最上段左の化合物



と補正する。

21. 第2-6頁の第2段目の反応式中の



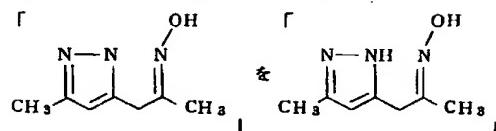
と補正する。

22. 第28頁10行目の
「100°位」を
「100°C位」
と補正する。
23. 第29頁7行目の
「Pb」を
「Pd」
と補正する。
24. 第29頁20行目の
「Pd」を
「Pd」
と補正する。
25. 第30頁18行目～19行目の
「芳香族窒素」を
「芳香族含窒素」
と補正する。
26. 第31頁3行目の
「芳香族窒素」を
「芳香族含窒素」
と補正する。

27. 第31頁7行目の
「150°で」を
「150°Cで」
と補正する。

28. 第31頁8行目の
「芳香族窒素」を
「芳香族含窒素」
と補正する。

29. 第32頁の反応式上段右の化合物



と補正する。

30. 第33頁8行目の
「耐性水溶液」を
「酸性水溶液」
と補正する。
31. 第34頁6行目の
「オキシミノ」を

- 「オキシイミノ」
と補正する。
32. 第34頁9行目の
「O」を
「O」
と補正する。
33. 第35頁6頁最下段の反応式中の
「2) pd-e(H)」を
「2) Pd-C(H)」
と補正する。
34. 第37頁2段目の反応式中の
「2) pd-e(H)」を
「2) Pd-C(H)」
と補正する。

35. 第38頁10行目の
「pd」を
「Pd」
と補正する。
36. 第38頁12行目の
「pd」を

- 「Pd」
と補正する。
37. 第39頁6行目の
「pd」を
「Pd」
と補正する。
38. 第39頁6行目の
「pd」を
「Pd」
と補正する。
39. 第45頁3行目の
「R₁₃」
を削除する。

40. 第47頁17行目～18行目の
「ベンゾオキシドール」を
「ベンズオキサゾール」
と補正する。
41. 第51頁5行目の
「アミノスチル」を
「アミノスチリル」

と補正する。

42 第61頁7行目の

「 COCl_2 」を

「 CDCl_3 」

と補正する。

43 第63頁2行目の

「図一ノ」を

「第1図」

と補正する。

44 第66頁10行目の

「表ノ」を

「下表」

と補正する。

(2) 図面を別紙のように補正する。

第一圖

